



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C08L 101/00, 77/00, 59/00, 55/02 // (C08L 101/00, 23:00)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/58024</p> <p>(43) 国際公開日 1998年12月23日(23.12.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02632</p> <p>(22) 国際出願日 1998年6月16日(16.06.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/162395 1997年6月19日(19.06.97) JP 特願平9/167747 1997年6月24日(24.06.97) JP 特願平9/342782 1997年12月12日(12.12.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.)(JP/JP) 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 平野英樹(HIRANO, Hideki)(JP/JP) 金重良輔(KANESHIGE, Ryosuke)(JP/JP) 田中正秀(TANAKA, Masahide)(JP/JP) 〒299-0108 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内 Chiba, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 中嶋重光(NAKAJIMA, Shigemitsu) 〒101-0053 東京都千代田区神田美土代町11-12 ニチヨビル3階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: MOLDING RESIN COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 成形用樹脂組成物</p> <p>(57) Abstract A molding resin composition comprising an engineering resin such as polyacetal, ABS or polyamide and a small amount of an ethylene/α-olefin random copolymer having polar groups as a slidability improver. The composition is excellent in moldability and processability such as mold release and therefore suitable for the production of gears, revolving shafts, bearings, etc., which are also improved in abrasion resistance. The slidability improvers are particularly preferably oxidative modification products of ethylene/α-olefin random copolymers or copolymers modified by grafting an ethylenically unsaturated monomer having a carboxylic acid group, hydroxyl group or the like onto them.</p>		

(57)要約

ポリアセタール、ABS、ポリアミド等のエンジニアリング樹脂に極性基を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を摺動性改良剤として少量配合した組成物は、その優れた金型離型性等の成形加工性を活かして、歯車、回転軸、軸受等の製造に適しており、同時に耐摩耗性の向上をも図れる。その改良剤としては、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の酸化変性物あるいはその共重合体へのカルボン酸基やヒドロキシル基等を有するエチレン性不飽和モノマーのグラフト変性物が特に好ましい。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TR	トルコ
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CI	コートジボワール	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	JP	日本	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KR	韓国	SD	スーダン		
EE	エストニア	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
		LI	リヒテンシュタイン				

明 細 書

成形用樹脂組成物

[技術分野]

- 5 本発明は成形用樹脂組成物に関し、更に詳しくは、摺動性および耐摩耗性を有する成形品の製造に適した成形用樹脂組成物に関する。

[背景技術]

- 10 ポリアセタール樹脂、ABS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性不飽和ポリエステル樹脂およびフェノール樹脂等のいわゆるエンジニアリングプラスチックは、融点あるいは軟化点が高く、しかも機械的物
15 性に優れているので、自動車工業分野や電気・電子工業分野等の各種工業分野で広く使用されている。

- しかしながら、精密機器の歯車等のように摺動部を有する部品に使用される樹脂には、摩擦係数が低いこと、即ち摺動性に優れること、そして耐摩耗性に優れることが要求されるが、前記のエンジニアリングプラスチックは、それ自体の持つ摺動性および耐
20 摩耗性の程度では十分とは言えない。

- そこで、従来は摺動性改良剤としてのグリース等を含浸させた成形品が使われてきたが、グリースが成形品表面からにじみ出て周囲の部品を汚したり、摺動性改良効果の持続性が十分ではな
25 かった。

別法として、フッ素系樹脂やオレフィン系重合体のようなポリマーを摺動性改良のための添加剤として含有させる方法もあるが、

- この方法によれば樹脂の摺動性は改善されるものの、一般にフッ素系樹脂は高価であること、またこれらのポリマー添加剤は前記のエンジニアリングプラスチックとの相溶性が良好でないために、成形品の表面で相分離が生じてポリマー添加剤が剥離し、その結果成形金型からの離型性が良くない等の成形加工面から由来する難点もあった。

[発明の開示]

- そこで本発明の第一の目的は、成形品の摩擦係数を低下させて摺動性を向上させ、且つ耐摩耗性にも優れた成形用樹脂組成物を提供することである。

第二の目的は、流動性および金型離型性が良好で、金型への樹脂汚れがない等の成形加工性に優れた成形用樹脂組成物を提供することである。

- 本発明は、樹脂(A)および変性エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)とからなる次の構成の成形用樹脂組成物である。即ち、

- (A)ポリアセタール樹脂、ABS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性不飽和ポリエステル樹脂およびフェノール樹脂からなる群から選択される1種の樹脂100重量部、ならびに

(B)極性基を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体0.1~15重量部とからなり、

- 前記のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、

(a)全構造単位のうち、エチレン単位が20~80モル%、 α -オレフィン単位が20~80モル%を占めており、

また極性基を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、

(b) 数平均分子量 (M_n) が 500 ~ 10000 であり、

(c) 重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比で

- 5 表された分子量分布 (M_w/M_n) が 1.2 ~ 3 であることを特徴とする成形用樹脂組成物である。

- ここで極性基を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の極性基は、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、カルボニル基、オキシカルボニル基、ホルミル基、ヒドロキシル基から
10 なる群から選択された 1 種であることが好ましい。

- 特に極性基を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の酸化変性物 (B-1) であること、その中でも、酸素含有量 0.1 ~ 20 重量%、酸価 0.1 ~ 50 mg KOH/g、けん化価 0.1 ~ 10
15 0 mg KOH/g であることが望ましい。

- また極性基を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、エステル基、およびヒドロキシル基を有する群から選択される少なくとも 1 種の極性基を持ち、かつ炭素数 3 ~ 10 のエチレン性不飽和モノマーがエ
20 チレン・ α -オレフィンランダム共重合体へ 0.1 ~ 20 重量% グラフト共重合されたグラフト変性物 (B-2) であることが好ましい。

[発明を実施するための最良の態様]

- 25 本発明の成形用樹脂組成物は、前述したように、特定の樹脂 (A) と少量の極性基を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体 (B) とを含有して構成されている。次に本発明を具体

的に説明する。

樹脂 (A)

樹脂 (A) は、熱可塑性樹脂に属するポリアセタール樹脂、A
5 B S 樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリ
イミド樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、
および熱硬化性樹脂に属するエポキシ樹脂、熱硬化性不飽和ポリ
エステル樹脂、フェノール樹脂である。

これらの樹脂は、例えば「エンジニアリングプラスチック」(牧
10 広、小林力男編、産業図書株式会社発行)、「F P R 設計便覧」等
の刊行物に記載されているように、それ自体周知の樹脂である。
以下各樹脂の好ましい態様について説明する。

(1) ポリアセタール樹脂

典型的には、ホルマリンあるいはトリオキサンを、所望に応じ
15 でエチレンオキサイドと共に、カチオン触媒の存在下に開環重合
して得られる樹脂である。この樹脂は、ポリオキシメチレン鎖を
主骨格とするが、本発明においては、コポリマータイプのものが
好ましい。このようなポリアセタール樹脂は、例えばユビタール
(三菱エンジニアリングプラスチック (株))、ジュラコン (ポ
20 リプラスチック (株)) 等の商品名で市販されており、本発明に
おいて好ましく用いることができる。

(2) A B S 樹脂

典型的には、ポリブタジエンのようなゴム成分にアクリロニト
リルおよびスチレン等をグラフト重合させて得られる耐衝撃性樹
25 脂である。本発明においては、ポリブタジエン成分が 5 ~ 40 重
量%であって、スチレン成分とアクリロニトリル成分の重量比(ス
チレン/アクリロニトリル)が 70/30 ~ 80/20 であるも

のが好ましい。このようなABS樹脂は、例えばスタイラック（旭化成工業（株））、サイコラック（宇部サイコン（株））、トヨラック（東レ（株））等の商品名で市販されており、本発明において好ましく用いることができる。

5 (3) ポリアミド樹脂

典型的には、ジアミンとジカルボン酸との重縮合、あるいはカプロラクタムの開環重合等により得られる樹脂である。本発明においては、脂肪族ジアミンと脂肪族または芳香族ジカルボン酸の重縮合反応物が好ましい。このようなポリアミド樹脂は、例えば
10 レオナ（旭化成工業（株））、ザイテル（デュボン ジャパン リミテッド）等の商品名で市販されており、本発明において好ましく用いることができる。

(4) ポリフェニレンオキシド樹脂

典型的には、2, 6-ジメチルフェノールを銅触媒の存在下に
15 酸化カップリング反応させることにより得られる樹脂であるが、この樹脂に他の樹脂をブレンドする等の手法により変性した変性ポリフェニレンオキシド樹脂も、本発明において用いることができる。本発明においては、スチレン系ポリマーとのブレンド変性物が好ましい。このようなポリフェニレンオキシド樹脂は、例え
20 ばザイロン（旭化成工業（株））、ユビエース（三菱エンジニアリングプラスチックス（株））等の商品名で市販されており、本発明において好ましく用いることができる。

(5) ポリイミド樹脂

典型的には、テトラカルボン酸とジアミンとを重縮合させ、主
25 骨格にイミド結合を生成させて得られる樹脂である。本発明においては、無水ピロメリット酸とジアミノジフェニルエーテルから形成されるものが好ましい。このようなポリイミド樹脂は、例え

ばベスベル（デュボン ジャパン リミテッド）等の商品名で市販されており、本発明において好ましく用いることができる。

（６）熱可塑性ポリエステル樹脂

典型的には、ジカルボン酸とジオールとを重縮合させて得られる樹脂である。本発明においては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン 2, 6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリシクロヘキサントレフタレート等が好ましく用いられる。このような熱可塑性ポリエステル樹脂は、例えばライナイト（デュボン ジャパン リミテッド）等の商品名で市販されており、本発明において好ましく用いることができる。

（７）ポリカーボネート樹脂

典型的には、ビスフェノール A のような芳香族ジオールとホスゲンとを反応させることにより得られる樹脂であるが、本発明においては、ジエチレングリコールジアリルカーボネートが好ましい。このようなポリカーボネート樹脂は、例えば NOVAREX（三菱化学（株））、パンライン（帝人化成（株））、レキサン（日本ジーイープラスチック（株））等の商品名で市販されており、本発明において好ましく用いることができる。

以上の樹脂(1)～(7)は熱可塑性樹脂である。以下に説明する樹脂(8)～(10)は熱硬化性樹脂であり、硬化前の状態にある樹脂について説明する。

（８）エポキシ樹脂

典型的には、ビスフェノール A のような芳香族ジオールとエピクロルヒドリンとをアルカリの存在下に反応させることにより得られる樹脂である。本発明においては、エポキシ当量 170～5000 のビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂が好ましい。こ

のようなエポキシ樹脂は、例えばエポミック（三井化学（株））、エピクロン（大日本インキ化学工業（株））、スミエポキシ（住友化学工業（株））等の商品名で市販されており、本発明において好ましく用いることができる。

5 （９）熱硬化性不飽和ポリエステル樹脂

典型的には、脂肪族不飽和ジカルボン酸と脂肪族ジオールとをエステル化反応させることにより得られる樹脂であるが、本発明においては、マレイン酸やフマル酸等の不飽和ジカルボン酸と、エチレングリコールやジエチレングリコール等のジオールとをエステル化反応させて得られる樹脂が好ましい。このような熱硬化性不飽和ポリエステル樹脂は、例えばリゴラック（昭和高分子（株））、スミコン（住友ベークライト（株））等の商品名で市販されており、本発明において好ましく用いることができる。

（１０）フェノール樹脂

15 本発明では、いわゆるノボラック型およびレゾール型いずれをも包含するが、中でもヘキサメチレンテトラミンで硬化させるノボラック型やジメチレンエーテル結合を主体とする固形レゾールが好ましい。このようなフェノール樹脂は、例えばスミコンPM（住友ベークライト（株））、ニッカライン（日本合成化学工業
20 （株））等の商品名で市販されており、本発明において好ましく用いることができる。

以上、１０種類の樹脂について説明したが、それらの中でも、熱可塑性樹脂であるポリアセタール樹脂、ABS樹脂およびポリアミド樹脂が樹脂（Ａ）として特に好ましく用いられる。

25 エチレン・ α -オレフィン共重合体

本発明に用いられる極性基を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体（Ｂ）は、エチレン・ α -オレフィンランダム

共重合体分子中に極性基が化学結合で取り込まれた構造の重合体である。従って、まず基本となるエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体について説明する。

エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、エチレン、 α -オレフィン、必要に応じて他のモノマーを、チーグラー・ナツタ触媒やメタロセン触媒等のオレフィン重合触媒の存在下で、ランダム共重合して製造される共重合体である。この製造方法は、例えば特公平2-1163号公報に記載されている。

エチレンと共重合可能な α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ヘキサデセン-1、ヘプタデセン-1、オクタデセン-1、ノナデセン-1またはエイコセン-1等の炭素原子数が3ないし20の α -オレフィンを例示することができる。重合に際し、 α -オレフィンは一種でも、あるいは二種以上を組み合わせることもできる。これらの中でも、共重合性を含めた生産性や共重合体の物性面から、プロピレンをコモノマーとして選択することが最も好ましい。

共重合体中における構成モノマー単位の割合は、エチレン単位が全構造単位のうち20~80モル%、好ましくは30~70モル%、より好ましくは40~60モル%を占め、 α -オレフィン単位が20~80モル%、好ましくは30~70モル%、より好ましくは40~60モル%を占めている。エチレン単位と α -オレフィン単位の合計量は、90~100モル%、特に95~100モル%であることが好ましい。このような構成割合のランダム共重合体であると、樹脂(A)の摺動性および耐摩耗性を向上さ

せる効果が高い。

またエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の製造に際して、必要に応じて、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、1,6-ヘキサジエン、等の非共役ジエンモノマーをター
5 モノマーとして共重合させ、本発明の目的の達成を損なわない範囲で、少量構造単位として含有させることができる。その含有量は、全構造単位の10モル%未満、好ましくは5モル%未満に調整される。

このエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、後述する
10 酸化変性に使用する場合には、その数平均分子量(M_n)が、500~10000、好ましくは600~8000、より好ましくは700~5000の範囲にあり、その分子量分布の広狭の目安である重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が、1.2~3.0、好ましくは1.2~2.8に調
15 整されると、変性物の製造が容易にできるので適している。またグラフト変性に使用する場合には、数平均分子量(M_n)が500~9900、好ましくは600~8000、より好ましくは700~5000の範囲にあり、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が、1.1~2.8、好ま
20 しくは1.1~2.6、より好ましくは1.1~2.2に調整されることが望ましい。エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が前記の数平均分子量の範囲にあると、その共重合体は通常液状を呈している。

なお、数平均分子量(M_n)および重量平均分子量(M_w)は、
25 ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により、標準物質として単分散ポリスチレンを用い、溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を用いて測定された値であり、従って M_n

および M_w / M_n はポリスチレン換算の値である。

変性共重合体 (B)

本発明に係わる極性基を有するエチレン・ α -オレフィンラン
ダム共重合体 (B) は、その数平均分子量と分子量分布とが特定
5 の範囲にある。

即ち、数平均分子量 (M_n) は、500~10000、好ま
しくは600~8000、より好ましくは700~5000の範囲
にある。数平均分子量 (M_n) がこの範囲にあると、樹脂 (A)
との混合操作に適した液状を呈し、時には高粘性の液状となり、
10 また混合時ないし成形時において加熱による蒸発を避けることが
できる。

一方、分子量分布の広狭の目安である重量平均分子量 (M_w)
と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) は、1.2~3、
好ましくは1.2~2.8の範囲にある。この狭い分子量分布と
15 前記の範囲にある数平均分子量 (M_n) との条件とが結合して、
樹脂組成物が摺動性、耐摩耗性、成形加工性等の諸特性に優れた
効果を生み出す。

この重合体中に含まれる極性基としては、カルボキシル基、カ
ルボン酸無水物基、カルボニル基、オキシカルボニル基、ホルミ
20 ル基、ヒドロキシル基のような酸素原子を含む極性基である。

極性基を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体
(B) は、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の製造時
に極性基を有するモノマーを併存させ、三元共重合体として得る
こともできるが、次に説明する方法でエチレン・ α -オレフィン
25 ランダム共重合体を酸化変性するか、あるいはエチレン・ α -オ
レフィンランダム共重合体へ極性基を有するエチレン性不飽和モ
ノマーをグラフト共重合させて変性する方法によって得る方法が

より望ましい。これら変性の方法で得られた極性基を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)を以下単に変性共重合体(B)と呼ぶ。

酸化変性物(B-1)

- 5 変性共重合体として好適なエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の酸化変性物(B-1)は、前記したエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を酸化反応させて得られた変性物であって、特に下記条件(イ)、(ロ)および(ハ)を満たしているものが好ましい。
- 10 (イ) 酸素含有率が0.1~20重量%、好ましくは0.5~15重量%、より好ましくは1~10重量%であること。
- (ロ) 酸価(mgKOH/g)が0.1~50、好ましくは0.2~45、より好ましくは0.5~40であること。
- (ハ) けん化価(mgKOH/g)が0.1~100、好ましくは0.2~90、より好ましくは0.5~80であること。
- 15

酸価およびけん化価の測定は、それぞれJIS K2501-1980およびJIS K0070-1966に記載の方法に準拠して行うことができる。

- 20 変性共重合体(B-1)が上記条件(イ)~(ハ)を満たしていると、樹脂(A)とこの変性共重合体(B-1)との親和性が増し、均一混合が可能になると共に、変性共重合体の着色が抑えられ、そして最終成形品の着色も実質上抑制される。

- 25 エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の酸化変性物(B-1)は、例えば特公平2-1163号公報に記載されている重合方法により製造されたエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を、例えば特公平7-78096号公報に記載の酸化方法から酸化条件を選択して酸化反応させることにより製造することが

できる。

エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の酸化変性物 (B-1) は、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の分子末端および分子主鎖内のエチレンおよび α -オレフィン単位がランダムに酸化されたものであり、酸化により形成された含酸素極性基として、例えばカルボキシル基、オキシカルボニル基 (エステル結合)、ホルミル基、カルボニル基、ヒドロキシル基等を含

5 有している。

この変性共重合体 (B-1) 1000 g 当たりには含有される各基の含有量は、次の範囲にあることが望ましい。

10

(a) カルボキシル基の含有量は、通常 0.01 ~ 1 モル、好ましくは 0.01 ~ 0.8 モルである。

(b) オキシカルボニル基 (エステル結合) の含有量は、通常 0.001 ~ 2 モル、好ましくは 0.01 ~ 2 モル、より好ましくは 0.01 ~ 1.5 モルである。

15

(c) ホルミル基とカルボニル基の含有量の総和 (全カルボニル基) は、0.01 ないし 1.5 モル、好ましくは 0.05 ~ 1.0 モルである。

(d) ヒドロキシル基の含有量は 0.01 ~ 1.5 モル、好ましくは 0.05 ~ 1.0 モルである。

20

グラフト変性物 (B-2)

本発明に係わる変性共重合体 (B) の別の好適な例として、前述したと同じエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体を幹ポリマーとし、そこへ極性基を含有するモノマーをグラフト共重

25 させた変性物 (B-2) を挙げることができる。グラフトモノマーとしては、炭素数が 3 ~ 10 であって、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、エステル基、ヒドロキシル基からなる群から選択

される少なくとも一種の極性基を含有するエチレン性不飽和モノマーが使用される。

変性共重合体（B-2）中に占るグラフトモノマーの割合は、0.1～20重量%、好ましくは1～15重量%、より好ましくは2～12重量%である。グラフト割合が上記範囲内にあると、樹脂（A）と変性共重合体（B-2）との親和性が増し、成形用組成物の加工性が向上する。

カルボン酸基およびその酸無水物基を含有するエチレン性不飽和モノマーの具体例として、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸など（以上、不飽和カルボン酸）；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物など（以上、不飽和カルボン酸の無水物）を挙げることができる。これらの中では、無水マレイン酸の使用が好ましい。

エステル基を含むエチレン性不飽和モノマーの具体例としては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、マレイン酸メチル、マレイン酸モノメチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロ無水フタル酸ジメチル、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸ジメチル、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。これらの中では、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートの使用が好ましい。

ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和モノマーとしては、エステル部にヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステル、不飽和アルコール、ヒドロキシル基含有スチレン誘導体およ

びヒドロキシビニルエーテルなどを例としてあげることができる。
これらの中では、エステル部にヒドロキシル基を有する（メタ）
アクリル酸エステルおよび不飽和アルコールが好ましい。

- エステル部にヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル酸エス
5 テルとしては、多価アルコールのモノ（メタ）アクリレート化
合物等が挙げられ、具体的に 2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリ
レート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒ
ドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-
フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メ
10 タ）アクリレート、ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレ
ート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等を挙
げることができる。これらの中では、2-ヒドロキシエチル（メ
タ）アクリレートが好ましい。

- 不飽和アルコールとしては、具体的にアリルアルコール、2-
15 メチル-3-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2
-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール、10-ウンデ
セン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノール
ノルボルネン、2-ブテン-1, 4-ジオール等を挙げることが
できる。これらの中では、適度な反応性を有するために、容易に
20 均一なグラフト共重合体を得ることができる、アリルアルコール、
2-メチル-3-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン
-2-オールが好ましい。

ヒドロキシル基含有スチレン誘導体としては、具体的にヒドロ
キシスチレン等が挙げられる。

- 25 ヒドロキシビニルエーテルとしては、具体的にヒドロキシメチ
ルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキ
シプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、

ヒドロキシメチルプロベニルエーテル、ヒドロキシエチルプロベ
ニルエーテル、ヒドロキシプロピルプロベニルエーテル、ヒドロ
キシブチルプロベニルエーテル、ヒドロキシメチルブテニルエー
テル、ヒドロキシエチルブテニルエーテル、ヒドロキシプロピル
5 ブテニルエーテル、ヒドロキシブチルブテニルエーテル等が挙げ
られる。

その他にも、ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和モノマ
ーとしては、N-メチロールアクリルアミド、2-(メタ)アク
リロイルオキシエチルアセチルフosphate、グリセリンモノ
10 アリルエーテル、アリロキシエタノール等を使用することもでき
る。

前記したエチレン性不飽和モノマーは、一種単独で、あるいは
二種以上を組み合わせて用いることができる。

エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体へのグラフト変性
15 物(B-2)の製造に際しては、例えば特公平2-1163号公
報に記載されている重合方法によってまずエチレン・ α -オレフ
インランダム共重合体(B)を製造する。そこへカルボン酸基ま
たはその誘導体基を有するエチレン性不飽和モノマーをグラフト
共重合する場合には、特公平1-34525号公報に記載のグラ
20 フト重合方法から条件を選択してグラフト重合することができる。
また、グラフトモノマーとしてヒドロキシル基を有するエチレン
性不飽和モノマーを用いる場合には、特開平5-271355号
公報に記載のグラフト重合方法に従って製造することができる。

成形用樹脂組成物

25 本発明において、樹脂(A)100重量部に対して、極性基を
有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)を0.
1~15重量部、好ましくは0.2~10重量部、さらに好まし

くは0.5～8重量部を配合して組成物を構成する。この配合割合の範囲にある樹脂組成物は、摺動性、耐摩耗性、成形加工性に優れている。

- 前記樹脂組成物には、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、
5 難燃剤、帯電防止剤、核剤、着色剤、発泡剤、充填剤、補強剤等の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

- 樹脂(A)と極性基を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)との混合方法は、特に制限は無く、従来公知の
10 いずれの混合方法も採用することができる。

- 例えば樹脂(A)が熱可塑性樹脂の場合は、樹脂(A)の溶融条件下に極性基を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)と混練することによって、両者を均一に分散混合させることができる。混練手段としては、一軸押出機、二軸押出機、
15 ニーダー、プラストミル等を用いることができる。混練温度、混練時間、その他の条件は、使用する樹脂(A)および極性基を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)の種類、さらには混合割合等によって適宜選択することにより、均一な混合が達成できる。

- 20 また樹脂(A)が熱硬化性樹脂の場合は、未硬化の樹脂は通常液状であるので、極性基を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)との混合はホモミキサー、ヘンシェルミキサー等の混合機を用いて容易にかつ均一に行うことができる。

- このようにして均一混合された樹脂組成物から、種々の成形方法により所望形状の成形品を製造することができる。成形方法としては、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の違いにより、押出成形方法、射出成形方法、真空成形方法、ブロー成形方法、圧縮形成方
25

法、トランスファー成形方法、RIM成形法、注型成形法等の、
広く一般的に用いられている方法の中から適宜採用することができる。

- 5 なお、樹脂（A）が熱硬化性樹脂の場合、本発明の成形用樹脂
組成物は、硬化剤を含有していてもよいし、あるいは成形時に硬化剤を添加混合してもよい。

実施例

- 次に実施例および比較例を通して本発明を説明するが、本発明
10 はこれらの実施例に限定されるものではない。

変性共重合体の合成例

まず、実施例で使用した変性共重合体の合成方法について以下
に説明する。

- （1）液状エチレン・プロピレンランダム共重合体の酸化変性物
15 （B-1）の合成例 1

- 20 攪拌棒、温度計、液層への空気吹込み管、排気口を装備した 2
liter セパラブルフラスコ中に、原料として液状エチレン・プロ
ピレンランダム共重合体（エチレン単位含量 49 モル％、プロピ
レン単位含量 51 モル％）1.1 kg を仕込み、気相部に窒素を
流しながら 170℃ に加熱した。温度が一定になった時点で、空
気吹込み管を通して液層部に乾燥空気を 5.5 liter/min の
流量で吹き込み、攪拌器で攪拌しながら 15 時間反応を続けた。
その後、空気の吹込みを停止し、室温まで冷却した。黄色液体の
エチレン・プロピレンランダム共重合体の酸化変性物が得られた。
25 原料であるエチレン・プロピレンランダム共重合体および生成
物であるエチレン・プロピレンランダム共重合体の酸化変性物に
ついて、その物性を第 1 表に示した。

第 1 表

	原 料	変性共重合体
数平均分子量 (M _n)	3 0 1 0	1 7 9 0
M _w / M _n	1 . 6	2 . 3
酸価 (mgKOH/g)		1 5 . 2
けん化価 (mgKOH/g)		4 1 . 9
酸素含有率 (w t %)		6 . 2
カルボキシル基含有量※		0 . 2 7
オキシカルボニル基含有量※		0 . 3 8
ヒドロキシル基含有量※		0 . 3 7 5

※ m o l / 1 k g 変性共重合体

(2) 液状エチレン・プロピレンランダム共重合体の酸化変性物

5 (B-1) の合成例 2

反応温度を 130℃、反応時間を 90 時間としたこと以外は前記合成例 1 と同様の方法によって、濃黄色液体であるエチレン・プロピレンランダム共重合体の酸化変性物を合成した。原料および生成物の物性を第 2 表に示した。

10

第 2 表

	原 料	変性共重合体
数平均分子量 (M _n)	3 0 1 0	1 0 6 0
M _w / M _n	1 . 6	2 . 3
酸価 (mgKOH/g)		3 6
けん化価 (mgKOH/g)		5 7
酸素含有率 (w t %)		1 3
カルボキシル基含有量※		0 . 6 4
オキシカルボニル基含有量※		0 . 3 8
ヒドロキシル基含有量※		0 . 7 2

※ m o l / 1 k g 変性共重合体

(3) 液状エチレン・プロピレンランダム共重合体の酸化変性物

(B-1) の合成例 3

15

原料としてエチレン・プロピレンランダム共重合体 (エチレン

単位含量 53 モル%、プロピレン単位含量 47 モル%) を用い、反応時間を 25 時間としたこと以外は合成例 1 と同様の方法によって、黄色液体であるエチレン・プロピレンランダム共重合体の酸化変性物を合成した。

5 原料および生成物の物性を第 3 表に示した。

第 3 表

	原 料	変性共重合体
数平均分子量 (M _n)	7 7 3 0	1 9 9 0
M _w /M _n	1 . 9	2 . 7
酸価 (mgKOH/g)		2 4
けん化価 (mgKOH/g)		5 2
酸素含有率 (wt %)		7 . 4
カルボキシル基含有量※		0 . 4 3
オキシカルボニル基含有量※		0 . 5 0
ヒドロキシル基含有量※		0 . 3 5

※mol / 1 kg 変性共重合体

10 (4) 液状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変性物 (B-2) の合成例 1

窒素吹込管、水冷コンデンサー、温度計および滴下ロート 2 個を装着した攪拌機付ガラス製 2 liter 反応器に、エレン・プロピレンランダム共重合体 (エチレン単位含量 48 モル%、プロピレン単位含量 52 モル%) 1.0 kg を入れ、2 時間窒素置換を行い溶存酸素を追い出した。その後反応器内温度を 160℃ に昇温し、一方 2 個の滴下ロート各々に予め 60℃ に加温して液化状態にある無水マレイン酸 150 g およびジ-tert-ブチルベルオキシド 30 g を装入し、10 時間かけて滴下した。滴下完了後さらに 2 時間反応を続け、その後反応器内温度を 180℃ に昇温し、
20 減圧 (20 Torr) 下で未反応無水マレイン酸およびジ-tert-ブチルベルオキシドの分解物を除去することにより、褐色高粘性液

体を得た。

原料および変性共重合体の物性を第4表に示した。なお表中のグラフト割合は、元素分析により酸素含有量を定量し、その値から無水コハク酸骨格成分を算出した。

5

第4表

	原 料	変性共重合体
数平均分子量 (Mn)	3 3 0 0	3 7 5 0
Mw/Mn	1 . 6	2 . 2
グラフト割合 (wt %)		9 . 8

(5) 液状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変性物 (B-2) の合成例2

原料としてエチレン・プロピレンランダム共重合体 (エチレン
10 単位含量 52 モル%、プロピレン単位含量 48 モル%) 1.0 kg、無水マレイン酸 25 g およびジ-tert-ブチルペルオキシド 5 g を使用し、滴下時間を 2 時間とした以外は合成例 1 と同様に
して反応を行い、液状エチレン・プロピレンランダム共重合体の
グラフト変性物を得た。原料および生成物の物性を第5表に示し
15 た。

第5表

	原 料	変性共重合体
数平均分子量 (Mn)	5 2 2 0	5 4 4 0
Mw/Mn	1 . 7	1 . 9
グラフト割合 (wt %)		2 . 2

(6) 液状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変性物 (B-2) の合成例3

原料としてエチレン・プロピレンランダム共重合体 (エチレン
20 単位含量 52 モル%、プロピレン単位含量 48 モル%) 1.0 k

- 5 g、無水マレイン酸 6.9 g およびジ-tert-ブチルペルオキシド 1.4 g を使用し、滴下時間を 5 時間とした以外は合成例 1 と同様にして反応を行い、液状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変性物を得た。原料および生成物の物性を第 6 表に示した。

第 6 表

	原 料	変性共重合体
数平均分子量 (M _n)	5 2 2 0	5 6 2 0
M _w /M _n	1. 7	2. 2
グラフト割合 (w t %)		5. 2

(7) 液状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変性物 (B-2) の合成例 4

- 10 原料としてエチレン・プロピレンランダム共重合体 (エチレン単位含量 5.6 モル%、プロピレン単位含量 4.4 モル%) 1.0 kg、無水マレイン酸 3.6 g およびジ-tert-ブチルペルオキシド 7.2 g を使用し、滴下時間を 5 時間とした以外は合成例 1 と同様にして反応を行い、液状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変性物を得た。原料および生成物の物性を第 7 表に示した。

第 7 表

	原 料	変性共重合体
数平均分子量 (M _n)	7 7 0 0	7 9 1 0
M _w /M _n	1. 8	2. 0
グラフト割合 (w t %)		3. 1

- 20 (8) 液状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変性物 (B-2) の合成例 5

原料としてエチレン・プロピレンランダム共重合体 (エチレン

単位含量 52 モル%、プロピレン単位含量 48 モル%) 908 g、
2-ヒドロキシエチルメタクリレート 69 g および ジーtert-ブ
チルペルオキシド 14 g を使用し、滴下時間を 5 時間とした以外
は合成例 1 と同様にして反応を行った。反応物中に混入している

- 5 2-ヒドロキシエチルメタクリレートの重合物を除去するため、
最終的に白土処理を行い、乳白色高粘性液体を得た。原料および
生成物の物性を第 8 表に示した。

第 8 表

	原 料	変性共重合体
数平均分子量 (M _n)	5 2 2 0	5 6 3 0
M _w /M _n	1 . 7	2 . 1
グラフト割合 (w t %)		5 . 6

- 10 (9) 液状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変
性物 (B-2) の合成例 6

- 窒素吹込管、水冷コンデンサー、温度計および滴下ロート 2 個
を装着した攪拌機付ガラス製 500 ml 反応器に、エチレン・プロ
ピレンランダム共重合体 (エチレン単位含量 48 モル%、プロ
15 ピレン単位含量 52 モル%) 200 g を入れ、2 時間窒素置換を
行い溶存酸素を追い出した。その後反応器内温度を 160 °C に昇
温し、2 個の滴下ロート各々に予め装入しておいたアリルアルコ
ール 20 g および ジーtert-ブチルペルオキシド 4 g を 3 時間か
けて滴下した。滴下完了後さらに 1 時間反応を続けた後、反応器
20 内温度を 180 °C に昇温し、減圧 (10 Torr) 下で未反応アリル
アルコールおよび ジーtert-ブチルペルオキシドの分解物を除去
することによって白色半透明粘性液体を得た。

原料および生成物の物性を第 9 表に示した。なお表中グラフト
割合は、アセチル化法によるヒドロキシル基価の測定により試料

- 中のヒドロキシル基含量の定量を行い、その値からヒドロキシル基含有グラフトモノマー成分の含有量を算出して求めた。またヒドロキシル基価の測定は、試料を過剰な無水酢酸／ピリジン溶液と加熱してアセチル化した後、蒸留水を加えて無水酢酸を酢酸へと変え、フェノールフタレインを指示薬として1 N-水酸化ナトリウム溶液にて滴定し、試料を入れない系で同様の操作を行った場合に得られる値との差から求めた。

第9表

	原 料	変性共重合体
数平均分子量 (M _n)	3 3 0 0	3 4 5 0
M _w /M _n	1 . 7	2 . 1
グラフト割合 (w t %)		6 . 7

- 10 (10) 液状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変性物 (B-2) の合成例7

- 原料としてエチレン・プロピレンランダム共重合体 (エチレン単位含量48モル%、プロピレン単位含量52モル%) 360g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート40gおよびジ-tert-ブチルヘルオキシド8gを使用した以外は合成例6と同様にして反応を行い、白色の液状生成物を得た。原料および生成物の物性を第10表に示した。

第10表

	原 料	変性共重合体
数平均分子量 (M _n)	3 3 0 0	3 3 1 0
M _w /M _n	1 . 7	2 . 4
グラフト割合 (w t %)		9 . 1

- 20 (11) 液状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変性物 (B-2) の合成例8

- 原料としてエチレン・プロピレンランダム共重合体（エチレン単位含量 48 モル％、プロピレン単位含量 52 モル％）250 g、2-メチル-3-ブテン-2-オール 18 g およびジ-tert-ブチルペルオキシド 4 g を使用した以外は合成例 6 と同様にして反応を行い、無色透明の生成物を得た。原料および生成物の物性を第 11 表に示した。

第 11 表

	原 料	変性共重合体
数平均分子量 (M _n)	3 3 0 0	3 3 8 0
M _w /M _n	1. 7	2. 0
グラフト割合 (wt %)		5. 1

- (12) 液状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変性物 (B-2) の合成例 9

原料としてエチレン・プロピレンランダム共重合体（エチレン単位含量 52 モル％、プロピレン単位含量 48 モル％）250 g を使用した以外は合成例 8 と同様にして反応を行い、無色透明の液状生成物を得た。原料および生成物の物性を第 12 表に示した。

15

第 12 表

	原 料	変性共重合体
数平均分子量 (M _n)	5 2 2 0	5 3 1 0
M _w /M _n	1. 7	1. 9
グラフト割合 (wt %)		4. 8

- (13) 液状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変性物 (B-2) の合成例 10

- 原料としてエチレン・プロピレンランダム共重合体（エチレン単位含量 56 モル％、プロピレン単位含量 44 モル％）250 g を使用した以外は合成例 8 と同様にして反応を行い、液状の生成

20

物を得た。原料および生成物の物性を第 13 表に示した。

第 13 表

	原 料	変性共重合体
数平均分子量 (M _n)	7 7 0 0	7 8 6 0
M _w / M _n	1 . 8	2 . 2
グラフト割合 (w t %)		4 . 5

物性評価方法

- 5 次に、実施例および比較例で成形して得られた成形品について、
 (1) 摩擦特性、(2) 加工性および相溶性、(3) 金型離型性、
 (4) 金型汚染性、(5) 成形収縮率の測定および評価を下記の方法により行った。

(1) 摩擦・摩耗特性 (スリップ性)

- 10 同材 (樹脂 / 樹脂) 間の摩擦・摩耗特性は、次の方法により評価した。

インストロン型万能材料試験機にスリップ性測定用治具を取り付け、ASTM D-1894-75の(C)法に準拠して、静止摩擦係数および運動摩擦係数を求めた。

- 15 また次の条件で摩耗試験を行い、試験終了後の摩耗率を測定した。

接触面積 : 2 c m²

荷重 : 1 k g (面圧 : 0 . 5 k g f / c m²)

摺動速度 : 3 3 回 / m i n

- 20 ストローク長 : 8 5 m m

摺動時間 : 6 時間

(2) 加工性および相溶性

押出機中での混練りの段階で、変性共重合体が樹脂中によく取り込まれて押出性良好なものであり、混練り後の樹脂表面に殆ど

ベタツキが無い場合には○、押出性に若干難が有り、混練り後の樹脂表面にベタツキの有る場合には△、変性共重合体が樹脂に取り込まれ難く、押出性不良であり、混練り後の樹脂表面に著しくベタツキが有る場合には×と評価した。

5 (3) 金型離型性

シート成形機により成形したシートに変形が無く、良好に離型することができた場合には○、部分的に変形のあった場合には△、全体に変形が激しかった場合には×と評価した。

(4) 金型汚染性

- 10 同上の成形機により得られた成形品に汚れがなく成形できた場合には○、部分的に汚れのあった場合には△、全体に汚れが激しかった場合には×と評価した。

(5) 成形収縮率

- 15 ASTM D-955の方法に準じて成形収縮率の測定を行った。

実施例 1

- 20 ポリアセタール樹脂 [ポリプラスチック社製、商品名ジュラコン-M90] 100重量部と、(B-1)の合成例1で得られた液状エチレン・プロピレンランダム共重合体の酸化変性物2重量部とを、シリンダー径30mmの二軸押出機 [日本製鋼所製] を用いて熔融混合し、次いで得られた樹脂混合物をシート成形機 [川崎油工社製] を用いて、成形温度250℃で220mm×200mm×3mmのシートに圧縮成形した。得られた成形シートの摩
- 25 擦特性、加工性、相溶性、金型離型性、金型汚染性、成形収縮率を評価し、第14表に示した。

実施例 2

実施例 1 において、(B-1) の合成例 2 により得られた液状エチレン・プロピレンランダム共重合体の酸化変性物を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシートを成形した。得られた成形シートの物性評価結果を第 14 表に示した。

5 実施例 3

実施例 1 において、(B-1) の合成例 3 により得られた液状エチレン・プロピレンランダム共重合体の酸化変性物を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシートを成形した。得られた成形シートの物性評価結果を第 14 表に示した。

10 比較例 1

実施例 1 において、液状エチレン・プロピレンランダム共重合体の酸化変性物を用いなかった以外は実施例 1 と同様にして成形シートを得た。シートの評価結果を第 14 表に示す。

比較例 2

- 15 実施例 1 において、未変性の液状エチレン・プロピレンランダム共重合体（エチレン単位含有量 52 モル%、数平均分子量 M_n 5220、 M_w/M_n 1.7）を用いた以外は実施例 1 と同様にして成形シートを得た。評価結果を第 14 表に示す。

実施例 4～6

- 20 実施例 1～3 において、ポリアセタール樹脂の代わりに ABS 樹脂〔宇部サイコン社製、商品名 HM-11001〕を用いた以外は、実施例 1～3 と同様にして成形シートを得た。評価結果を第 14 表に示す。

比較例 3

- 25 実施例 4 において、液状エチレン・プロピレン共重合体の酸化変性物を用いなかった以外は実施例 4 と同様にして成形シートを得た。評価結果を第 14 表に示す。

比較例 4

実施例 4 において、未変性の液状エチレン・プロピレンランダム共重合体（エチレン単位含有量 52 モル%、数平均分子量 M_n 5220、 M_w/M_n 1.7）を用いた以外は実施例 4 と同様に
5 して成形シートを得た。評価結果を第 14 表に示す。

実施例 7 ~ 9

実施例 1 ~ 3 において、ポリアセタール樹脂の代わりにポリアミド樹脂 [宇部興産社製、商品名 UBE ナイロン 1013B] を用いた以外は、実施例 1 ~ 3 と同様にして成形シートを得た。評価結果を第 14 表に示す。
10

比較例 5

実施例 7 において、液状エチレン・プロピレンランダム共重合体の酸化変性物を用いなかった以外は実施例 7 と同様にして成形シートを得た。評価結果を第 14 表に示す。

15 実施例 10

ポリアセタール樹脂 [ポリプラスチック社製、商品名ジュラコン-M90] 100 重量部と、前記 (B-2) の合成例 1 で得られた液状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変性物 2 重量部とを、シリンダー径 30 mm の二軸押出機 [日本製鋼所製] を用いて溶融混合し、得られた樹脂混合物をシート成形機 [川崎油工社製] を用いて、成形温度 250 °C で 200 mm × 200 mm × 3 mm のシートに圧縮成形した。評価結果を第 15 表に示した。
20

実施例 11

25 実施例 10 において、(B-2) の合成例 2 により得られた液状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変性物を用いた以外は、実施例 10 と同様にして成形シートを得た。評価結

果を第 15 表に示す。

実施例 12

実施例 10 において、(B-2) の合成例 3 により得られた液
状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変性物を用
5 いた以外は、実施例 10 と同様にして成形シートを得た。評価結
果を第 15 表に示す。

実施例 13

実施例 10 において、(B-2) の合成例 4 により得られた液
状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変性物を用
10 いた以外は実施例 10 と同様にして成形シートを得た。評価結果
を第 15 表に示す。

実施例 14

実施例 10 において、(B-2) の合成例 5 により得られた液
状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変性物を用
15 いた以外は実施例 10 と同様にして成形シートを得た。評価結果
を第 15 表に示す。

実施例 15 ~ 19

実施例 10 ~ 14 において、ポリアセタール樹脂の代わりに A
B S 樹脂 [宇部サイコン社製、商品名 HM-11001] を用い
20 た以外は実施例 10 ~ 14 と同様にして成形シートを得た。評価
結果を第 15 表に示す。

実施例 20

ポリアセタール樹脂 [ポリプラスチック社製、商品名ジュラコ
ン-M90] 100 重量部と、前記 (B-2) の合成例 6 で得ら
25 れた液状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変性
物 2 重量部とを用い、シリンダー径 30 mm の二軸押出機 [日本
製鋼所製] を用いて溶融混合し、得られた樹脂混合物をシート成

形機〔川崎油工社製〕を用いて成形温度 250℃で 200 mm × 200 mm × 3 mm のシートに圧縮成形した。得られたシートを評価し、その結果を表 15 に示す。

実施例 2 1

- 5 実施例 20 において、(B-2) の合成例 7 により得られた液状変性エチレン・プロピレンランダム共重合体を用いた以外は実施例 20 と同様にして成形シートを得た。評価結果を第 15 表に示す。

実施例 2 2

- 10 実施例 20 において、(B-2) の合成例 8 により得られた液状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変性物を用いた以外は実施例 20 と同様にして成形シートを得た。評価結果を第 15 表に示す。

実施例 2 3

- 15 実施例 20 において、(B-2) の合成例 9 により得られた液状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変性物を用いた以外は実施例 20 と同様にして成形シートを得た。評価結果を第 15 表に示す。

実施例 2 4

- 20 実施例 20 において、(B-2) の合成例 10 により得られた液状エチレン・プロピレンランダム共重合体のグラフト変性物を用いた以外は実施例 20 と同様にして成形シートを得た。評価結果を第 15 表に示す。

実施例 2 5 ~ 2 9

- 25 実施例 20 ~ 24 において、ポリアセタール樹脂の代わりに A B S 樹脂〔東レ社製、商品名トヨラック 500〕を用いた以外は実施例 20 ~ 24 と同様にして成形シートを得た。評価結果を第

1 5 表に示す。

比較例 6

実施例 2 5 において、液状変性エチレン・プロピレンランダム共重合体を用いなかった以外は実施例 2 5 と同様にして成形シー

5 トを得た。評価結果を第 1 5 表に示す。

比較例 7

実施例 2 5 において、未変性の液状エチレン・プロピレンランダム共重合体（エチレン単位含量 5 2 モル％、プロピレン単位含量 4 8 モル％、数平均分子量 M_n 5 2 2 0、 M_w/M_n 1. 7）

10 を用いた以外は実施例 2 5 と同様にして成形シートを得た。評価結果を第 1 5 表に示す。

〔産業上の利用可能性〕

本発明の成形用樹脂組成物は、樹脂(A)と極性基を有するエチ
15 レン・ α -オレフィンランダム共重合体(B)とを含有するため、摺動性、耐摩耗性に優れた成形品が製造可能である。

また、本発明の成形用樹脂組成物は流動性に優れており、成形金型からの離型性が良好で、金型の樹脂汚れもない等の成形加工性も良好である。

20 従って、本発明の成形用樹脂組成物は、摺動性、耐摩耗性が要求される分野、例えば歯車、回転軸、軸受等の用途に好適に使用されるが、それ以外の用途への使用も可能である。

第 14 表

	樹脂 (A) の種類	変性共重合体の 種類	静止摩擦係数	運動摩擦係数	摩耗率 (wt. %)	加工性 (相溶性)	金型 離形性	金型 汚染性	成形収縮率 (%)
実施例 1 2 3	ポリアセー ル	酸化変性物 (1) (2) (3)	0.26 0.25 0.25	0.21 0.20 0.20	0.13 0.13 0.10	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	0.2 0.3 0.2
比較例 1 2	ポリアセー ル	— 未変性物	0.33 0.27	0.29 0.28	0.35 0.38	○ ×	△ △	○ ○	0.4 0.3
実施例 4 5 6	ABS	酸化変性物 (1) (2) (3)	0.39 0.34 0.36	0.37 0.30 0.33	0.05 0.03 0.03	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	0.4 0.4 0.3
比較例 3 4	ABS	— 未変性物	0.51 0.52	0.45 0.47	0.07 0.11	○ ×	△ △	○ ○	0.5 0.5
実施例 7 8 9	ポリアミ ド	酸化変性物 (1) (2) (3)	0.68 0.63 0.66	0.38 0.36 0.38	0.05 0.04 0.03	△~○ ○ △~○	○ ○ ○	○ ○ ○	0.3 0.2 0.3
比較例 5	ポリアミ ド	—	0.68	0.41	0.08	○	△	○	0.2

第 15 表

	樹脂(A) の種類	変性共重合体の 種類	静止摩擦係数	運動摩擦係数	摩耗率 (wt %)	加工性 (相溶性)	金型 離形性	金型 汚染性	成形収縮率 (%)
実施例 10		グラフト変性物 (1)	0.26	0.24	0.15	○	○	○	0.2
11		(2)	0.28	0.28	0.13	△~○	○	○	0.3
12	ポリマセタル	(3)	0.24	0.23	0.11	○	○	○	0.2
13		(4)	0.27	0.28	0.17	○	○	○	0.3
14		(5)	0.26	0.26	0.14	○	○	○	0.2
実施例 15		グラフト変性物 (1)	0.40	0.37	0.01	○	○	○	0.3
16		(2)	0.48	0.40	0.05	△~○	○	○	0.5
17	ABS	(3)	0.40	0.36	0.01	○	○	○	0.3
18		(4)	0.45	0.40	0.04	○	○	○	0.4
19		(5)	0.48	0.40	0.05	△~○	○	○	0.4
実施例 20		グラフト変性物 (6)	0.14	0.14		○	○	○	0.3
21		(7)	0.14	0.23		○	○	○	0.3
22	ポリマセタル	(8)	0.13	0.18		○	○	○	0.2
23		(9)	0.14	0.21		○	○	○	0.3
24		(10)	0.16	0.24		△~○	○	○	0.3
実施例 25		グラフト変性物 (6)	0.12	0.11		○	○	○	0.6
26		(7)	0.13	0.11		○	○	○	0.6
27	ABS	(8)	0.12	0.10		○	○	○	0.6
28		(9)	0.15	0.13		○	○	○	0.7
29		(10)	0.17	0.14		△~○	○	○	0.7
比較例 6	ABS	—	0.32	0.28		—	○	○	0.6
7		未変性物	0.13	0.11		△	△	△	0.8

請求の範囲

1. (A)ポリアセタール樹脂、ABS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性
- 5 不飽和ポリエステル樹脂およびフェノール樹脂からなる群から選択される1種の樹脂100重量部、ならびに
- (B)極性基を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体0.1~15重量部とからなり、
- 前記のエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、
- 10 (a) 全構造単位のうち、エチレン単位が20~80モル%、 α -オレフィン単位が20~80モル%を占めており、
- また極性基を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体は、
- (b) 数平均分子量(M_n)が500~10000であり、
- 15 (c) 重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比で表された分子量分布(M_w/M_n)が1.2~3であることを特徴とする成形用樹脂組成物。
2. 前記極性基を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の極性基が、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、カルボニル基、オキシカルボニル基、ホルミル基、ヒドロキシル基
- 20 からなる群から選択された1種であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の成形用樹脂組成物。
3. 前記極性基を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の酸化変性物(B-1)であることを特徴とする請求の範囲第1項記載
- 25 の成形用樹脂組成物。
4. 前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の酸化変性

物 (B-1) が、酸素含有量 0.1 ~ 20 重量%、酸価 0.1 ~ 50 mg KOH/g、けん化価 0.1 ~ 100 mg KOH/g であることを特徴とする請求の範囲第 3 項記載の成形用樹脂組成物。

- 5 5. 樹脂 (A) 100 重量部に対して、前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体の酸化変性物 (B-1) を 0.1 ~ 10 重量部含有することを特徴とする請求の範囲第 3 項記載の成形用樹脂組成物。
- 10 6. 前記極性基を有するエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が、カルボン酸、カルボン酸無水物基、エステル基、およびヒドロキシル基からなる群から選択される少なくとも 1 種の極性基を持ち、かつ炭素数 3 ~ 10 のエチレン性不飽和モノマーがエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体へ 0.1 ~ 20 重量%グラフト共重合されたグラフト変性物 (B-2) であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の成形用樹脂組成物。
- 15 7. 樹脂 (A) 100 重量部に対して、前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体のグラフト変性物 (B-2) を 0.1 ~ 10 重量部含有することを特徴とする請求の範囲第 6 項記載の成形用樹脂組成物。
- 20 8. 前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体のグラフト変性物 (B-2) のグラフトモノマーが、無水マレイン酸であることを特徴とする請求の範囲第 6 項記載の成形用樹脂組成物。
- 25 9. 前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体のグラフト変性物 (B-2) のグラフトモノマーが、(メタ) アクリル酸エステルであることを特徴とする請求の範囲第 6 項記載の成形用樹脂組成物。
10. 前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体のグラフト

ト変性物 (B-2) のグラフトモノマーが、エステル部に水酸基を有する (メタ) アクリル酸エステルであることを特徴とする請求の範囲第 6 項記載の成形用樹脂組成物。

5 11. 前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体のグラフト変性物 (B-2) のグラフトモノマーが、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートであることを特徴とする請求の範囲第 6 項記載の成形用樹脂組成物。

10 12. 前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体のグラフト変性物 (B-2) のグラフトモノマーが、不飽和アルコールであることを特徴とする請求の範囲第 6 項記載の成形用樹脂組成物。

15 13. 前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体のグラフト変性物 (B-2) のグラフトモノマーが、アリルアルコール、2-メチル-3-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オールからなる群から選択された 1 種であることを特徴とする請求の範囲第 6 項記載の成形用樹脂組成物。

14. 前記エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が、エチレン・プロピレンランダム共重合体である請求の範囲第 1 項記載の成形用樹脂組成物。

20 15. 前記樹脂 (A) が、ポリアセタール樹脂である請求の範囲第 1 項記載の成形用樹脂組成物。

16. 前記樹脂 (A) が、ABS 樹脂である請求の範囲第 1 項記載の成形用樹脂組成物。

25 10. 樹脂 (A) が、ポリアミド樹脂である請求の範囲第 1 項記載の成形用樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ C08L101/00, C08L77/00, C08L59/00, C08L55/02 //
(C08L101/00, C08L23:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ C08L1/00-101/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-49320, A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 22 February, 1994 (22. 02. 94), Claims ; page 2, right column, line 45 to page 3, left column, line 16 (Family: none)	1-17
Y	JP, 4-239566, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 27 August, 1992 (27. 08. 92), Claims ; page 3, left column, lines 2 to 12 (Family: none)	1-5, 14, 17
A	JP, 3-143907, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 19 June, 1991 (19. 06. 91), Claims ; page 7, lower left column, lines 5 to 8 (Family: none)	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 September, 1998 (14. 09. 98)

Date of mailing of the international search report
22 September, 1998 (22. 09. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02632

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2-6506, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 10 January, 1990 (10. 01. 90), Claims ; page 6, lower right column, lines 4 to 7 (Family: none)	1-17
Y	JP, 52-77155, A (Adeka Argus Chemical Co., Ltd.), 29 June, 1977 (29. 06. 77), Claims ; page 2, upper right column, lines 8 to 15 ; page 3, lower right column, line 15 to page 4, upper right column, line 20 (Family: none)	1, 2, 6-17
Y	JP, 8-239414, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 17 September, 1996 (17. 09. 96), Claims ; page 2, left column, lines 22 to 30 ; page 15, left column, lines 21 to 33 (Family: none)	1, 2, 6-17
X	WO, 87-7900, A2 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 30 December, 1987 (30. 12. 87), Claims ; page 6, lines 6 to 17 ; page 7, line 18 to page 8, line 10 (Family: none)	1-2, 6-9, 14
A	JP, 5-271355, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 19 October, 1993 (19. 10. 93), Claims (Family: none)	1-17

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/02632

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl[°] C08L101/00, C08L77/00, C08L59/00, C08L55/02// (C08L101/00, C08L23:00)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl[°] C08L1/00-101/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1997年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 6-49320, A (三菱瓦斯化学株式会社), 22. 2月. 1994 (22. 02. 94), 特許請求の範囲, 第2頁右欄第45行-第3頁左欄16行 (ファミリーなし)	1-17
Y	J P, 4-239566, A (三井石油化学工業株式会社), 27. 8月. 1992 (27. 08. 92), 特許請求の範囲, 第3頁左欄第2-12行 (ファミリーなし)	1-5, 14, 17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 09. 98

国際調査報告の発送日

22.09.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

林 美穂

4 J

9166

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 3-143907, A (三井石油化学工業株式会社), 19. 6月. 1991 (19. 06. 91), 特許請求の範囲, 第7頁左下欄第5-8行 (ファミリーなし)	1-17
A	J P, 2-6506, A (三井石油化学工業株式会社), 10. 1月. 1990 (10. 01. 90), 特許請求の範囲, 第6頁右下欄第4-7行 (ファミリーなし)	1-17
Y	J P, 52-77155, A (アデカ・アーガス化学株式会社), 29. 6月. 1977 (29. 06. 77), 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第8-15行, 第3頁右下欄第15行-第4頁右上欄 第20行 (ファミリーなし)	1, 2, 6-1 7
Y	J P, 8-239414, A (三井石油化学工業株式会社), 17. 9月. 1996 (17. 09. 96), 特許請求の範囲, 第2頁左欄第22-30行, 第15頁左欄第21-33行, (ファ ミリーなし)	1, 2, 6-1 7
X	WO, 87-7900, A2 (三井石油化学工業株式会社), 30. 12月. 1987 (30. 12. 87), 特許請求の範囲, 第6頁第6-17行, 第7頁第18行-第8頁第10行 (ファミリーなし)	1-2, 6- 9, 14
A	J P, 5-271355, A (三井石油化学工業株式会社), 19. 10月. 1993 (19. 10. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-17